



1714

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Daisuke NOHARA, et al.

Appln. No.: 09/923,533

Group Art Unit: 1714

Confirmation No.: 2113

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 08, 2001

For: ADDITIVE FOR RUBBER COMPOSITION, ADDITIVE COMPOSITION FOR RUBBER COMPOSITION, RUBBER COMPOSITION AND TIRE

RECEIVED
MAR 13 2002
TC 1700

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Steven M. Gruskin
Registration No. 36,818

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: JP 2000-239503
JP 2000-397565

Date: March 11, 2002



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : August 8, 2000

RECEIVED
MAR 13 2002
TC 1700

Application Number : Japanese Patent Application
No. 2000-239503

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION and
Kao Corporation

Certified on August 17, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3073560



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : August 8, 2000

Application Number : Japanese Patent Application
No. 2000-239503

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION and
Kao Corporation

Certified on August 17, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3073560



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Inventor Name: Daisuke NOHARA et.al.
U.S. Appln. No: 09/923,533
Group Art No: None
Our Reference No: Q65728

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月 8日

出願番号
Application Number:

特願2000-239503

出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン
花王株式会社

RECEIVED

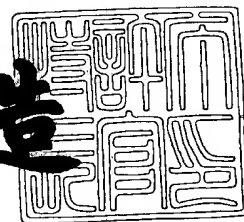
MAR 13 2002

TC 1700

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3073560

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20295B950

【提出日】 平成12年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 4/00

【発明の名称】 ゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤ

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5-625

【氏名】 白坂 仁午

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-2-7-304

【氏名】 野原 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 西 勲

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 土橋 正明

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】 鷹野 哲男

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム用添加剤，ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とするゴム用添加剤。

【請求項2】 補強性充填剤（a）と、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であることを特徴とするゴム用添加剤組成物。

【請求項3】 さらに、（ポリ）オキシアルキレン誘導体、アルコール及びその脂肪酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種類（c）を含有し、その配合量が、前記（a）成分及び（b）成分の合計100重量部に対して、10重量部以下であることを特徴とする請求項2に記載のゴム用添加剤組成物。

【請求項4】 前記（c）成分の融点が20℃以下であり、かつ沸点が150℃以上であることを特徴とする請求項3に記載のゴム用添加剤組成物。

【請求項5】 ゴム成分（A）に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項6】 さらに、補強性充填剤（a）を配合してなることを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項7】 ゴム成分（A）に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）と、補強性充填剤（a）からなるゴム用添加剤組成物（B）を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項8】 ゴム成分（A）に配合されるゴム用添加剤組成物（B）は、さらに、（ポリ）オキシアルキレン誘導体、アルコール及びその脂肪酸エステル

の中から選ばれる少なくとも一種類 (c) が含まれていることを特徴とする請求項 7 に記載のゴム組成物。

【請求項 9】 請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未加硫ゴム及び加硫ゴムの物性に悪影響を与えることなく、ゴム製品製造の際の加工性及び生産性を改良し得るゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品は、配合剤や充填剤を原料ゴムに均一に分散させるために混練りされるが、また、その後のゴム加工工程において、成形作業性を容易にするために、さらにゴムを可塑化させる数回のゴム練りが必要となることがある。しかし、このように何回ものゴム可塑化作業を行なうことは、ゴム製品の生産性の面からは好ましくない。一方、ゴム製品の生産性を向上させるためにはゴム練り回数を減少させることが有効であるが、ただ単にゴム練り回数を少なくしても未加硫ゴムは十分可塑化されず、結局は生産性の向上にはつながらない。

【0 0 0 3】

このため、可塑剤や加工助剤などを添加することにより、ゴムの加工性を向上させ、ゴム練り回数を減らし成形作業性を向上させることは可能であるが、従来の可塑剤や加工助剤などを用いた場合には、未加硫ゴムや加硫ゴムの物性の低下を伴うため、ゴム練り回数を減らすことは事実上困難であった。特に、天然ゴムを含むゴム製品の製造における加工工程では、天然ゴム分子鎖同士の絡み合いや天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるポリマーゲルが存在するため、ゴム練り回数は増加し、成形作業性の悪化を伴うものであった。また、未加硫ゴムを可塑化させるために

ゴム練り回数を増加させれば、天然ゴム分子の分子量低下が起こり、ゴム物性に悪影響を及ぼすこととなる。

したがって、従来より、未加硫ゴム及び加硫ゴムの物性低下を伴わずに成形作業性を向上させることが、特に天然ゴム含有ゴム製品の製造においては要望されていた。

【0004】

一方、最近ではこれらの問題を解決するため、いくつかの提案がなされている。例えば、特開平11-209406号公報には、芳香族ポリカルボン酸誘導体を天然ゴムに添加して、天然ゴムのポリマーゲル量を低減させることが記載されている。しかしながら、この方法では、加硫ゴムにおいてブルームが発生し易いことがわかった。

また、特開平6-57040号公報及び特開平4-20579号公報にも、特定のエステルを添加して、加工性を向上することが記載されているが、これらの方法では、加工中に特有の臭いが発生し作業環境上の問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下、本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、ゴムの物性の低下及び作業環境上の問題を伴うことなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、加工性と生産性とを向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態も安定し得る改良されたゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体との部分エステルをゴム用添加剤として利用することにより、ゴムの物性を損なうことなく、ゴム分子間でのすべりが増加することを知見し、これが前記の目的を達成することを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも

1つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とするゴム用添加剤を提供するものである。

また本発明は、補強性充填剤（a）と、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であることを特徴とするゴム用添加剤組成物を提供するものである。

【0007】

さらに、本発明は、ゴム成分（A）に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）を配合してなることを特徴とするゴム組成物、及び

ゴム成分（A）に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）と、補強性充填剤（a）からなるゴム用添加剤組成物（B）を配合してなることを特徴とするゴム組成物を提供するものである。

また本発明は、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤをも提供するものである。

【0008】

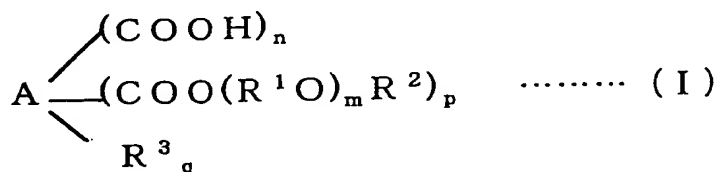
【発明の実施の形態】

本発明のゴム用添加剤は、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルである。

このエステルは、下記一般式（I）で表わされるものが好ましい。

【0009】

【化1】



〔式 (I) 中、mは平均重合度を表わし1以上の数であり、n、pは1以上の整数、qは0又は1以上の整数であり、n+p+qは6～8である。Aは芳香環、R¹はアルキレン基、R²はアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアシル基であり、R³は水素、アルキル基又はアルケニル基である。〕

【0010】

前記一般式 (I) において、より好ましくは、n+pが2又は3、R¹が炭素数2～4のアルキレン基、R²が炭素数2～28のアルキル基又はアルケニル基であり、さらに好ましくはAがベンゼン環、n=1、p=1、R¹がエチレン基、R²が炭素数2～28のアルキル基又はアルケニル基であり、最も好ましくはmが1～10、n=1、p=1、R¹がエチレン基、R²が炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基である。

【0011】

本発明の前記ゴム用添加剤は、(i) 2価以上の芳香族カルボン酸またはその無水物と、(ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体とを反応させることで得られる。ここで、(i) 2価以上の芳香族カルボン酸としては、例えばフタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの2価の芳香族カルボン酸及びそれらの無水物、トリメリット酸、無水トリメリット酸などの3価の芳香族カルボン酸及びそれらの無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸などの4価の芳香族カルボン酸及びそれらの無水物が挙げられるが、コストの面から2価または3価の芳香族カルボン酸又はその無水物が好ましく、特に無水フタル酸であることが好ましい。

【0012】

また、(ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体としては、例えば、1個以上の

水酸基を持った平均重合度1以上の（ポリ）オキシアルキレン基を有する誘導体が挙げられ、好ましくは1～2個の水酸基を持った（ポリ）オキシアルキレン基を有する誘導体であり、特に好ましくは1個の水酸基を持った（ポリ）オキシアルキレン基を有する誘導体である。（ポリ）オキシアルキレン誘導体としては、（ポリ）オキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル型；（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸モノエステルなどのエステル型；（ポリ）オキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型；（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸アミド、（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミンなどの含窒素型などが挙げられるが、本発明で使用する（ポリ）オキシアルキレン誘導体としてはエーテル型とエステル型が好ましく、エーテル型が特に好ましい。

【0013】

エーテル型の（ポリ）オキシアルキレン誘導体としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシアルキレン、不飽和を含むポリオキシアルキレン脂肪族エーテル、ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテルなどのポリオキシエチレン芳香族エーテルなどが挙げられるが、ポリオキシアルキレン脂肪族エーテルが好ましい。

さらにはポリオキシエチレンアルキルまたはアルケニルエーテルが好ましく、特にポリオキシエチレンの平均重合度が1～10、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が8～18であることが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンをPOE(n)と略し、nを平均重合度とすれば、POE(3)オクチルエーテル、POE(4)2-エチルヘキシルエーテル、POE(3)デシルエーテル、POE(5)デシルエーテル、POE(3)ラウリルエーテル、POE(8)ラウリルエーテル、POE(1)ステアリルエーテルなどが挙げられる。

【0014】

次に、本発明のゴム用添加剤組成物は、補強性充填剤(a)と、分子中に芳香

環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であることが好ましい。30／70未満では取り扱いが困難となることがあり、70／30を超えれば作業性の改良が十分に得られないことがある。この点から、さらに（a）／（b）は60／40～40／60（重量配合比）の範囲が好ましい。

前記補強性充填剤（a）としては、特に限定されるものではないが、カーボンブラックやシリカ、タルク、クレーなどの無機充填剤が好ましく、特にカーボンブラックまたはシリカが好ましい。中でも好ましくは、カーボンブラックとしてはHAF、ISAF、SAFが挙げられ、シリカとしてはN₂SA（窒素吸着比表面積）が50～250m²／g、DBP（ジブチルフタレート吸油量）が150～300ミリリットル／100gのものが挙げられる。

【0015】

前記ゴム用添加剤組成物は、さらに（c）成分として、（ポリ）オキシアルキレン誘導体、アルコール及びその脂肪酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種類を含有することができる。その配合量は、（a）成分及び（b）成分の合計100重量部に対して、10重量部以下であることが好ましく、それ以上加えても利点が少ない。

前記（c）成分の融点が20℃以下であり、かつ沸点が150℃以上であることが好ましい。（c）成分の融点は、ゴム用添加剤組成物又はゴム組成物製造時の粉塵抑制の観点から20℃以下が好ましく、また沸点はゴム加工時の安全性の観点から150℃以上であることが好ましい。

【0016】

ここで、（c）成分としての（ポリ）オキシアルキレン誘導体は、前記（ii）の（ポリ）オキシアルキレン誘導体と同様で、エーテル型、エステル型、エーテルエステル型、含窒素型などが挙げられ、エーテル型又はエステル型のポリオキシアルキレン誘導体が好ましい。また、（c）成分としてのアルコールは、特に制限されるものではないが、好ましくは炭素数8～20の脂肪族アルコールであ

り、例えば、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、カプリルアルコールなどが挙げられる。また、これらアルコールの脂肪酸エステルが好適に用いられる。

【0017】

本発明で用いられる上記の(c)成分の中では、エーテル型又はエステル型のポリオキシエチレン誘導体またはエチレングリコール脂肪酸エステルが特に好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンをPOE(n)と略し、nには平均重合度を示すと、POE(3)ラウリルエーテル、POE(5)デシルエーテル、POE(4)オレイルエーテル、POE(10)モノラウレート、POE(10)モノオレエート、エチレングリコールジオレエート、POE(9)ジカプリレートなどが挙げられる。

上記のゴム用添加剤組成物を得るためにはミキサーを使用して各成分を混合すれば良く、例えばヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、タンブラーミキサーなどが挙げられ、それぞれのミキサーに対して、回転数、攪拌温度、攪拌時間など最適な範囲が選択される。

【0018】

さらに、本発明における第一のゴム組成物は、ゴム成分(A)に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とのエステル(b)を配合して得られ、補強性充填剤(a)を併用することができる。また、さらに(c)成分として、(ポリ)オキシアルキレン誘導体、アルコール及びその脂肪酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種類をも配合することが好ましい。この(c)成分は、前記と同様の理由により、融点が20℃以下であり、かつ沸点が150℃以上であることが好ましい。

また、本発明における第二のゴム組成物は、ゴム成分(A)に、分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とのエステル(b)と、補強性充填剤(a)からなる前記ゴム用添加剤組成物(B)を配合することにより得られる。また、さ

らに (c) 成分として、(ポリ) オキシアルキレン誘導体、アルコール及びその脂肪酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種類をも配合することが好ましい。この (c) 成分は、前記と同様の理由により、融点が 20℃以下であり、かつ沸点が 150℃以上であることが好ましい。

上記において、補強性充填剤 (a) は、前記と同様に特に制限されるものではないがカーボンブラック及びシリカが好ましく、その配合量は、ゴム成分 100 重量部に対し 10～85 重量部が好ましい。

ここで、ゴム用組成物 (B) における補強性充填剤 (a) の配合量は、(b) 成分に対する重量比 (a) / (b) として 70 / 30～30 / 70 であることが好ましい。また、前記 (c) 成分の配合量は (a) 成分と (b) 成分の合計量の 100 重量部に対して 10 重量部以下であることが好ましい。

また、本発明のゴム組成物における (b) 成分の配合量は、ゴム成分 100 重量部に対し、0.1～10 重量部であることが好ましい。0.1 重量部以上であれば加工性が向上し、10 重量部以下であればゴム物性は保持され、かつコストの面からも望ましい。この点から、さらに 0.5～5 重量部であることが好ましい。これらの成分は、例えば混練により配合すればよい。なお、(b) 成分が前記ゴム用添加剤組成物 (B) として配合される場合にも同様であり、この場合には、ゴム成分 100 重量部に対する (b) 成分の配合換算量として好ましくは 0.1～10 重量部、さらに好ましくは 0.5～5 重量部となるように配合される。

【0019】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分 (A) が天然ゴムを含む場合には、天然ゴム分子の分子量を低下させずに天然ゴムのポリマーゲル量を低減することができ、かつゴム分子間でのすべりを増加させることにより成形作業性を向上させると共に、未加硫又は加硫ゴムの物性低下が抑制される。また、ゴム成分 (A) が天然ゴムを含まない場合には、ゴム分子間でのすべりを増加させることで成形作業性を向上させ、この場合もゴムの分子量の低下は伴わないため、未加硫又は加硫ゴムの物性低下が起きない。いずれにしても、本発明においては、ゴム物性に悪影響を伴うことなく、優れたゴム加工性を得ることができる。

本発明のゴム組成物において使用されるゴム成分(A)の種類は特に限定されないが、天然ゴム単独、天然ゴムと合成ゴムのブレンドゴムが好ましい。ブレンドされる合成ゴムとしては、例えばスチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(X-IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0020】

さらに、本発明のゴム組成物において用いられる補強性充填剤は、前記ゴム用添加剤組成物として用いる補強性充填剤(a)以外にも、通常、ゴム工業において用いられる補強性充填剤、例えば、HAF、ISAF、SAF等のカーボンブラック、シリカ、クレー、タルク等の白色充填剤などを配合することができる。これらは単独でも、2種以上を併用しても良い。

また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて他のゴム配合剤、例えば硫黄、加硫促進剤、プロセスオイル、老化防止剤などを適宜配合できる。

本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部分等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で各タイヤ用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明の空気入りタイヤは、ゴム物性に悪影響を及ぼすことなく、しかも該ゴム組成物の向上作業性は良好であるので、生産性にも優れている。

【0021】

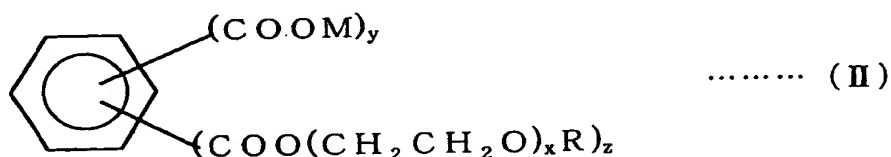
【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例においては、下記一般式 (II) で表される化合物（ただし、 x 、 y 及び z の値、 M 及び R の基の種類は第 1 表に示す）をゴム用添加剤として使用した。

【0022】

【化 2】



〔式 (II) 中、 x が 0 のときは (CH_2CH_2O) が存在しないことを意味し、1 以上の数のときはその平均重合度を表す。 y 、 z は 0 又は 1 以上の整数であり、 M は水素または金属原子、 R はアルキルまたはアルケニルである。〕

【0023】

【表1】

第1表

第1表							
カルボン酸誘導体			x	y	z	Mの種類	Rの種類
ゴム用添加剤	実施例用	I	3	1	1	H	ラウリル
		II	3	1	1	H	デシル
		III	4	1	1	H	2-エチルヘキシル
		IV	4	1	1	H	オレイル
		V	6	1	1	H	ステアリル
		VI	6	2	1	H	ステアリル
		VII	1	2	1	H	2-エチルヘキシル
		VIII	12	2	1	H	オクチル
	比較例用	IX	3	0	2	—	ラウリル
		X	0	1	1	H	ステアリル
		XI	0	1	1	H	デシル
		XII	0	1	1	H	オレイル
		XIII	3	1	1	Zn	ラウリル

【0024】

実施例1～13及び比較例1～7

第2表に示すゴム成分100重量部に対して、同表に示す種類と量の上記ゴム用添加剤、カーボンブラック50重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華3重量部、老化防止剤1重量部、硫黄1.5重量部、加硫促進剤1重量部を配合混練りして未加硫ゴム組成物を調製した。また、得られた未加硫ゴム組成物を、さらに3回混練りした。なお、比較例1のみは練り回数を4回とした。

【0025】

【表 2】

第2表

第2表

未加硫ゴム	ゴム成分 (A)		ゴム用添加剤		練り回数	ゲル量	ムーニー粘度	ムーニースコーチタイム	加硫性 T 9 0	臭気性
	天然ゴム	S B R	種類	重量部						
	重量部	重量部								
実施例 1	100	0	I	1	3	97	102	92	95	○
実施例 2	100	0	I	2	3	89	92	91	95	○
実施例 3	100	0	I	5	3	86	88	103	91	○
実施例 4	100	0	II	2	3	92	95	92	95	○
実施例 5	100	0	III	2	3	92	95	90	91	○
実施例 6	100	0	IV	2	3	95	99	99	98	○
実施例 7	100	0	V	2	3	98	101	100	98	○
実施例 8	100	0	VI	2	3	97	102	97	102	○
実施例 9	100	0	VII	2	3	98	100	96	95	○
実施例 1 0	100	0	VIII	2	3	98	99	95	98	○
実施例 1 1	50	50	I	2	3	95	99	99	98	○
実施例 1 2	50	50	II	2	3	103	100	98	97	○
実施例 1 3	100	0	I	0.5	3	103	105	97	98	○
比較例 1	100	0	—	0	4	100	100	100	100	○
比較例 2	100	0	—	0	3	105	108	97	97	○
比較例 3	100	0	IX	2	3	105	109	96	99	○
比較例 4	100	0	X	2	3	88	91	90	93	○
比較例 5	100	0	XI	2	3	91	94	92	93	×
比較例 6	100	0	XII	2	3	103	104	95	93	×
比較例 7	100	0	XIII	2	3	105	110	97	96	○

【0026】

得られた未加硫ゴム組成物について、ゲル量、加工性（ムーニー粘度）、加工安定性（ムーニースコーチタイム）、加硫性（T90）及び臭気性について、下記方法により評価した。結果を第2表に示す。

＜ゲル量＞

各種配合剤を添加する前のゴム0.2gをトルエン60ccに浸漬し、室温下で24時間放置した。その後遠心分離機によりゲルを分離し、減圧乾燥器にて溶媒を揮発させた後ゲル重量を測定し、比較例1の値を100として指数化した。ゲル量は、値が小さいほど、ポリマーゲルが分解していることを示す。

＜ムーニー粘度 (ML₁₊₄)＞

ゴム組成物の加工性の評価として、SHIMADZU社製MOONYVIS

OMETER SMV 201を用いて、加硫系配合剤を添加して混練した未加硫ゴム試料を、130℃で1分間余熱をした後、ロータの回転をスタートさせ4分後の値を ML_{1+4} として測定した。この際、比較例1の値を100として指数化した。ムーニー粘度は値が100に近い程、現行作業との差が小さく生産性が良いことを示す。

【0027】

＜ムーネースコーチタイム＞

ゴム組成物の加工安定性の評価として、JIS K6300-1994に準拠し、ムーニー粘度試験と同じ装置を用いて、加硫系まで添加して混練した未加硫ゴムに対して、130℃で測定し、余熱をはじめてからの値が最低値 V_m より5単位上昇するまでの時間を測定した。この際、比較例1の値を100として指数化した。ムーネースコーチタイムは、値が小さいほど加工安定性が良いことを示す。

＜加硫性 (T90)＞

ゴム組成物の適正加硫性の評価として、JIS K6300-1994の振動式加硫試験に準拠し、150℃にて測定した時の90%加硫時間(T90)の値を測定した。この際、比較例1の値を100として指数化した。値が小さいほど加硫時間が短く、加硫生産性が良いことを示す。

＜臭気性＞

秤量時および混練り中に感じる臭気を、作業者の立場で10人が下記基準で評価した。

○：10人全員が臭いを感じない。

△：1～9人が臭いを感じる。

×：10人全員が臭いを感じる。

【0028】

練り回数の多い比較例1のゴム組成物に比べれば、比較例2のゴム組成物は加工性の面で劣っている。これに対し、実施例1～13と比較例2とを比べれば、練り回数が減ってもゲル量は低減し、しかも加工性は向上しており、かつ未加硫ゴムの物性は維持されていることがわかる。

また、実施例 11、12 に示すように、本発明は天然ゴムだけではなく、天然ゴムと合成ゴムをブレンドしたゴムに対しても有効である。

なお、比較例 4～6 では、ゴム用添加剤の種類がアルキルエステルであり、本発明における（ポリ）オキシアリキレンエステルではないために、未加硫ゴムでの物性低下はないが、例えば比較例 5、6 に示す如く臭気による作業性環境の悪化や、後述の比較例 10、11 に示す如く加硫ゴムでのブルームが大きい。さらに、全てのカルボキシル基部分をエステル及び／又は金属塩にした比較例 3 や 7 では加工性等の物性には全く効果を示さず、カルボキシル基が必須であることがわかる。

<ゴム用添加剤組成物の製造>

製造例 1～11

第 3 表の処方により、（a）成分としてのシリカ、カーボンブラック又はクレーをヘンシェルミキサーで攪拌しながら、（b）成分としてのカルボン酸誘導体と、（c）成分としての融点 20℃以下、沸点 150℃以上の（ポリ）オキシアリキレン誘導体又は多価アルコール脂肪酸エステルを添加、混合させ、ゴム用添加剤組成物を得た。得られたゴム用添加剤組成物の性状を第 3 表に示す。

【0029】

【表 3】

第3表

製造例	(a)成分		(b)成分		(c)成分			性状
	種類	重量部	種類	重量部	種類	融点	重量部	
1	シリカ	30	I	70	—	—	0	粉体
2	シリカ	40	II	60	—	—	0	粉体
3	シリカ	35	I	65	エチレング ^リ リコ ^ル ジ ^ン オレエート	-6	2	粒入り粉体
4	シリカ	45	I	55	エチレング ^リ リコ ^ル ジ ^ン オレエート	-6	5	粒入り粉体
5	シリカ	60	I	40	エチレング ^リ リコ ^ル ジ ^ン オレエート	-6	10	粒入り粉体
6	シリカ	45	I	55	POE(3)ラウリルエーテル	-2	5	粒入り粉体
7	シリカ	45	I	55	POE(10)シカブ ^リ レート	0	5	粒入り粉体
8	シリカ	45	I	55	POE(10)モノオレエート	0	5	粒入り粉体
9	カーボ ^ン ブラ ^{ック}	65	I	35	—	—	0	粉体
10	シリカ	65	II	35	エチレング ^リ リコ ^ル ジ ^ン オレエート	-6	5	粒入り粉体
11	シリカ	25	I	75	—	—	0	粘土状

ゴム用添加剤組成物

【0030】

本発明における製造例 1 ～ 1 0 の添加剤組成物は固体として取り扱いやすい性状となっている。また、製造例 3 ～ 1 0 の添加剤組成物は (c) 成分を加えることで粉塵が舞い難く、さらに取り扱いに有利な粒入り粉体になっている。これに対し、製造例 1 1 の添加剤組成物では粘土状になり取り扱い難くゴム組成物が製造できなかった。

【 0 0 3 1 】

実施例 1 4 ～ 2 7

第 4 表に示すゴム成分 1 0 0 重量部に対して、前記製造例 1 ～ 1 0 により得られた同表に示す種類と量のゴム用添加剤組成物〔その配合量は、同組成物中の (b) 成分の量として示す〕、カーボンブラック 5 0 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 3 重量部、老化防止剤 1 重量部を加えて混練りを行い、次いで加硫系の配合剤として硫黄 1 . 5 重量部、加硫促進剤 1 重量部を添加し、ゴム練りを第 4 表に示す回数行ってゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物についてのゲル量 (%)、ムーニー粘度 (加工性)、ムーニースコーチタイム、加硫性などの物性及び臭気性を上記方法で評価した。これらの結果を第 4 表に示す。

実施例 2 8

実施例 1 7 において、カーボンブラック 5 0 重量部の代わりに、カーボンブラック 2 5 重量部とシリカ 2 5 重量部とを用いたこと以外は、実施例 1 7 と同様にして未加硫ゴム組成物の調製と評価を行なった。結果を第 4 表に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

未加硫ゴム	ゴム成分 (A)		ゴム用添加剤組成物 (B)		練り回数	ゲル量	ムーニー粘度	ムーニースコーチタイム	加硫性 T90	臭気性
	天然ゴム	SBR	種類	(b)成分						
	重量部	重量部		PHR*						
実施例 14	100	0	製造例1	2	3	90	92	98	97	○
実施例 15	100	0	製造例2	2	3	91	91	98	98	○
実施例 16	100	0	製造例3	2	3	90	92	97	99	○
実施例 17	100	0	製造例4	2	3	91	92	96	97	○
実施例 18	100	0	製造例4	5	3	89	87	94	93	○
実施例 19	100	0	製造例5	2	3	93	94	98	99	○
実施例 20	100	0	製造例6	2	3	92	92	95	96	○
実施例 21	100	0	製造例7	2	3	93	92	94	94	○
実施例 22	100	0	製造例8	2	3	92	93	95	95	○
実施例 23	100	0	製造例9	2	3	95	95	98	99	○
実施例 24	100	0	製造例10	2	3	91	91	93	95	○
実施例 25	50	50	製造例4	2	3	92	93	96	98	○
実施例 26	50	50	製造例10	2	3	92	93	95	99	○
実施例 27	100	0	製造例4	0.5	3	99	98	100	99	○
実施例 28	100	0	製造例4	2	3	90	88	101	102	○

【0033】

(注)

* PHR : ゴム成分 100 重量部に対する重量配合部数

上記の結果からわかるように、(b)成分を予め調製したゴム用添加剤組成物 (B) として配合した実施例 14～27 においても、前記実施例 1～13 と同様のことが言える。また、実施例 28 に示すように、本発明は充填剤をカーボンブラックに限定するものではないことがわかる。

【0034】

実施例 29～34 及び比較例 8～11

第 2 表及び第 4 表のゴム組成物の中から、第 5 表に示す未加硫ゴム組成物を用いて、145℃で 33 分間、加硫して加硫ゴム試料を作成した。得られた加硫ゴムの破断強度、破断伸び、反発弾性、耐摩耗性及びブルーム性を下記の方法で測定した。結果を第 5 表に示す。

<破断強度、破断伸び>

ダンベル状 3 号形を試験片に用いた。試験方法及び結果の値は、J I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に準ずる。結果は比較例 9 の値を 1 0 0 として指数化した。

<反発弾性>

ゴム表面に所定のおもりを自由落下させ、そのおもりが跳ね上がった高さ（落とした高さに対する%）をもって値とした。試験方法及び結果の値は、J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に準ずる。結果は比較例 9 の値を 1 0 0 として指数化した。

【 0 0 3 5 】

<耐摩耗性>

ランボーン摩耗試験により、J I S K 6 2 6 4 - 1 9 9 3 に準し測定した。結果は比較例 9 の値を 1 0 0 として指数化した。

<ブルームの有無>

加硫ゴム試料を加硫後 5℃の雰囲気中で 1 2 週間放置し、そのゴム試料表面のトルエン可溶物をガスクロマトグラフ及び質量分析計により分析し、前記ゴム用添加剤組成物及び前記ゴム用添加剤組成物に由来する物質の析出の有無を調べた。

なお、この際の測定条件は、ガスクロマトグラフについては、インジェクションの温度を 2 8 0℃とし、カラムは 7 0℃で 1 分間保置後、2 5℃/分で 3 0 0℃まで昇温させ、3 0 0℃に達したところで 1 0 分間保置した。また、キャリアガスとしてはヘリウムを用い、キャリアガスの流速は 1 m l / 分とした。質量分析計については、スキャンレンジを M / Z : 2 5 ~ 5 0 0 とした。その結果、ブルームの有無は下記により評価した。

○：上記物質の析出は確認されなかった。

×：上記物質の析出が確認された。

【 0 0 3 6 】

【表 5】

第 5 表

加硫ゴム	未加硫ゴム組成物の番号	破断強度	破断伸び	反発弾性	耐摩耗性	ブルームの有無
実施例 2 9	実施例 2	101	100	98	100	○
実施例 3 0	実施例 4	100	102	98	100	○
実施例 3 1	実施例 1 1	100	100	99	100	○
実施例 3 2	実施例 1 2	100	100	99	100	○
実施例 3 3	実施例 1 7	101	100	99	100	○
実施例 3 4	実施例 2 4	101	100	99	100	○
比較例 8	比較例 1	98	98	97	97	○
比較例 9	比較例 2	100	100	100	100	○
比較例 1 0	比較例 4	98	99	95	99	×
比較例 1 1	比較例 6	100	100	98	100	×

【0037】

実施例 2 9～3 4 はゴム練り回数を減らしても加硫ゴム物性に悪影響はなく、ブルーム性の問題もないが、本発明におけるエステル（b）を用いていない比較例 1 0、1 1 ではゴム表面にブルームが発生している。

以上の如く、本発明における特定エステルをゴムに配合した場合には、ゴム練り回数を減らしても、ゴム練りの全工程からゴム製品に至るまでゴム物性を実質的に低下させていないことがわかる。

【0038】

【発明の効果】

本発明のゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物によれば、ゴムの物性は損なうことなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、生産性と加工性を向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態にも安定して問題のないゴム組成物を得ることができ、したがって、生産性も向上し、特に空気入りタイヤに好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴムの物性を保持しつつ、作業環境上の問題はなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、生産性と加工性を向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態にも安定して問題のない改良されたゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 分子中に芳香環に結合するカルボキシル基を少なくとも一つ有する、芳香族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）であるゴム用添加剤、及び補強性充填剤（a）と、前記のエステル（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であることを特徴とするゴム用添加剤組成物、それらをゴム成分に配合したゴム組成物、及びそのゴム組成物を用いた空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社